ÜBER

TRAUBENZUCKER,

SALICIN- UND AMYGDALINZUCKER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VON

OTTMAR SCHMIDT

AUS SCHWÄBISCH HALL.

GÖTTINGEN.

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1861.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0121

Bekanntlich hat man unter dem Namen Glykoside Verbindungen zusammengefasst, die unter Einwirkung verdünnter Säuren oder gewisser Fermente die Elemente des Wassers aufnehmen und dabei in Zucker und eine oder mehrere andere Verbindungen zerfallen; man hat sie für gepaarte Zuckerverbindungen gehalten und sie mit um so grösserem Rechte als zusammengesetzte Aether betrachtet, als nach neueren Untersuchungen die verschiedenen Zuckerarten in ihrem chemischen Verhalten grosse Uebereinstimmung mit den Alkoholen zeigen und selbst als mehrsäurige, nicht flüchtige Alkohole betrachtet werden müssen.

In der Pflanzenwelt, theils in einzelnen, theils in allen Theilen gewisser Pflanzen und selbst ganzer Pflanzenfamilien in mehr oder weniger grosser Menge vorzugsweise vorkommend, finden sie sich, wie z. B. Chitin in den Decken der Crustaceen, auch im thierischen Organismus, wenngleich weniger zahlreich.

Die Methoden zur Darstellung der Pflanzenglykoside sind mit der Erkenntniss der chemischen und physikalischen Eigenschaften letzterer verbessert worden, und wenn bisher auch noch nicht die künstliche Darstellung eines natürlich vorkommenden Glykosids auf chemischem Wege gelungen ist, so hat sich doch die Zahl dieser eigenthümlichen interessanten Stoffe in der neueren Zeit bedeutend vermehrt. Einerseits erwiesen sich nämlich sehr viele Stoffe, welche früher nach einer oder der anderen hervorragenden äusseren Eigenschaft, oder gerade wegen Mangels einer solchen zu den Farbstoffen, Bitterstoffen, indifferenten Pflan-

zenstoffen und dergleichen gezählt wurden, bei einer genaueren chemischen Untersuchung als sogenannte gepaarte Zuckerverbindungen, als Glykoside, andererseits wurde die früher nicht selten bei der unpractischen Abscheidung von Glykosiden eingetretene Zersetzung derselben durch umsichtiges und pünktliches Arbeiten und Forschen vermieden.

Vielfach, wenn nicht überwiegend, sind aber auch neue Glykoside bei Untersuchungen aufgefunden worden, welche ursprünglich zur Lösung anderer Aufgaben unternommen waren. Versuche zur Abscheidung organischer Basen, zur Nachweisung scharfer oder flüchtiger Stoffe in den Pflanzen haben nicht selten zur Auffindung eines Glykosids geführt, das oftmals längere Zeit und um so leichter als solches verkannt wurde, als man geneigt war, die chemische Stellung einer organischen Verbindung nur nach ihren äusseren Eigenschaften zu ermessen. Als man aber die verschiedenen Pflanzenstoffe allmälig in grösserer Reinheit abscheiden lernte und auch ihr chemisches Verhalten zu andern Körpern prüfte, konnte selbst bei einer oberflächlichen Beobachtung ihre Verschiedenheit nicht übersehen werden. Als basische Stoffe mussten sich diese Pflanzenkörper mit Säuren zu Salzen vereinigen; hier aber zeigte sich, dass einige derselben eine solche Vereinigung nicht einzugehen vermochten, sondern sich vielmehr unter dem Einfluss von verdünnten Säuren in neue Produkte zerlegten, unter welchen stets Zucker auftrat.

Die 1837 von Liebig und Wöhler gemachte Beobachtung, dass Emulsin, ein neben Amygdalin in den bittern Mandeln vorhandener Stoff, bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser als Ferment auf das Amygdalin einwirke, und eine Spaltung desselben in Blausäure, Bittermandelöl, und gährungsfähigen Zucker veranlasse und die 1843 von Piria mit Hülfe von Emulsin ausgeführte Zerlegung des Salicins in Saligenin und Zucker führten darauf hin, alle die bei ihrer Zerlegung mit Emulsin oder verdünnten Säuren neben anderen Produkten

auch Zucker liefernden Verbindungen als Glieder einer Gruppe anzusehen und sie auf Grund dieser Zersetzung mit dem Namen Glykoside zu belegen, wenngleich die verschiedene Natur der bald sauren, bald indifferent erscheinenden, anderweitigen Zersetzungsprodukte bekannt und die Identität des auftretenden Zuckers mit dem damals ausschliesslich als Glykose bezeichneten Trauben- und Fruchtzucker keineswegs erwiesen war.

Die Zerlegung dieser Glykoside erfolgt, wie schon Liebig und Wöhler für das Amygdalin gefunden haben, stets unter Wasseraufnahme z. B.:

$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CHN + 2C_6H_{12}O_6$. Liebig und Wöhler.

Amygdalin — Wasser. — Bittermandelöl — Blausäure. — Zucker

$C_{20}H_{22}O_8 + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{13}H_{18}O_7$ . . . . . Piria.

Populin — Benzoesäure — Salicin

$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ . . . . . Piria.

Salicin — Saligenin — Zucker

$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$ . . . . . Stass.

Phlorhizin — Phloretin — Zucker

$C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$ . . . . . Hlasiwetz.

Phloretin — Phloretinsäure — Phloroglucin

$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_6O_2 + C_6H_{12}O_6$ . . . . . Strecker.

Arbutin — Hydrochinon — Zucker

$C_{27}H_{22}O_{17} + 4H_2O = 3C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$ . . . . . Strecker.

Galläpfelgerbsäure — Gallussäure — Zucker

Diese Art und Weise der Spaltung bietet wesentliche Stützpunkte für die Ansicht, dass die Glykoside zusammengesetzte Aether seien, denn sie liefern ebenfalls z. B. durch Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme den entsprechenden Alkohol und die Säure an Alkali gebunden. Bei der Spaltung der Glykoside wäre der Zucker der Alkohol und in der That hat auch Berthelot [1] 1857 zusammengesetzte Aether verschiedener Zuckerarten dargestellt, die sich durch Alkalien ganz obigen Glykosiden analog spalten lassen. Wenn nun aber auch nach sorgfältigen Untersuchungen die Art und Weise der Zersetzung von Glykosiden stets dieselbe ist, so gelingt sie doch nicht mit jedem Reagens unter allen Umständen gleich gut und rasch. Während man durch Emulsin bis jetzt nur Amygdalin und Salicin zu spalten vermochte, wirken verdünnte Säuren auf alle bis jetzt bekannten Glykoside zersetzend ein. Die Verwendung schwacher Schwefelsäure ist der von schwacher Salpetersäure vorzuziehen, da erstere nicht wie letztere auf den ausgeschiedenen Zucker oxydirend einwirkt, und sich vollständig und leicht wieder von den Zersetzungsprodukten der Glykoside trennen lässt.

Aehnlich wie Emulsin und verdünnte Säuren wirken starke Basen und schwefligsaure Alkalien. Bei Verwendung ersterer erfolgt jedoch in der Regel eine tiefer eingehende Zersetzung des Glykosids, oder eine Zersetzung des ausgeschiedenen Zuckers, bei Verwendung letzterer bietet sich der Uebelstand der schwierigen Trennung des Alkalis von den Zersetzungsprodukten, wofür Knop [2] einen Zusatz von mit Fluorsiliciumgas gesättigten 98% Weingeist vorschlägt. In den wenigsten Fällen sind bisher bei Zerlegung der Glykoside die Eigenschaften des weniger leicht krystallisirbaren Zuckers geprüft worden, indem man die grössere Aufmerksamkeit den leichter krystallisirbaren Zersetzungs-

---

[1] Compt. rend. XLV, 268.

[2] Handbuch der chem. Methoden. 230.

produkten zuwandte; beinahe regelmässig setzte man voraus, der ausgeschiedene Zucker sei Traubenzucker.

Diese Voraussetzung mag auch in vielen Fällen zutreffen, weil der Traubenzucker sehr verbreitet im Pflanzenreiche ist, und auch wahrscheinlich an der Bildung der Glykoside sich betheiligt oder aus ihrer Zersetzung hervorgeht. Aber auch Rohrzucker findet sich häufig in den Pflanzen, und würde derselbe einen Bestandtheil eines Glykosids ausmachen, so könnte man wohl hoffen, ihn, wenn auch nicht unverändert, doch in so characteristischen Zersetzungsprodukten daraus abzuscheiden, dass an seinem Vorhandensein nicht gezweifelt werden könnte.

Die Darstellung des vom Traubenzucker verschiedenen Quercitrinzuckers durch Rigaud [1]) und des Mannitans aus dem Chinovin durch Hlasiwetz [2]) lässt es endlich keineswegs als ausgemacht erscheinen, dass bei Zersetzung der Glykoside der abgeschiedene Zucker nur Traubenzucker sein könne; vielmehr fordern diese Resultate zu weiteren Untersuchungen nach derselben Richtung auf.

Meine eigenen Untersuchungen habe ich mit Salicin, Amygdalin (und Phlorhizin) angestellt, weil diese ohne zu bedeutende Kosten in hinreichender Menge zu erhalten sind. Die Untersuchungen wurden von mir im akademischen Laboratorium zu Greifswald auf Veranlassung des Herrn Professor Limpricht unternommen; ich bin dabei von seinem gütigen Rathe unterstützt worden und ergreife hier mit Vergnügen die Gelegenheit, diesem, meinem hochverehrten Lehrer, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ehe ich jedoch zur Beschreibung meiner Versuche übergehe, will ich die dabei leitenden Gesichtspunkte hervorheben. —

Während man in früheren Zeiten höchstens zwei bis drei Zuckerarten kannte, mit dem Namen Zucker

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. XC, 283.
2) Dieselben. CXI, 188.

nur eine der Fehling'schen nachgebildete aber umständlichere ist.

Je 10 Cc. der von mir dargestellten Fehling'schen Flüssigkeit bedurften zur völligen Reduction von einer 0,2 procentigen wässrigen Lösung des wasserfreien Traubenzuckers:

24,0	Cc. =	0,0480	gr. Zucker.
24,1	„ =	0,0482	„
24,2	„ =	0,0484	„
24,0	„ =	0,0480	„
24,0	„ =	0,0480	„
23,9	„ =	0,0478	„
23,8	„ =	0,0476	„
24,0	„ =	0,0480	„
24,0	„ =	0,0480	„
24,0	„ =	0,0480	„

Im Mittel 0,0480 gr. wasserfreien Traubenzuckers.

Die Zuckerlösung wurde immer zu der mit dem vierfachen Volumen destillirten Wassers verdünnten, klaren, kochenden kalischen Kupferlösung aus einer Decimalbürette so lange zugetropft, bis eine äusserst geringe abfiltrirte Probe in einer mit Salzsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung keine röthliche Färbung von Ferrocyankupfer mehr hervorrief. Die Feststellung des Titers wurde so zu erreichen gesucht, dass zuerst eine möglichst enge Maximal- und Minimalgränze gesucht wurde, innerhalb welcher der Titer liegen musste. Nach Zusatz von 24,3 Cc. trat die besagte Reaction nicht mehr ein, bei 23,7 Cc. fand sie noch Statt; es wurden nun immer nur 0,1 Cc. Zuckerlösung mehr zugesetzt, bis ein Punkt erreicht war, bei welchem, wenn die ganze Masse der Flüssigkeit, 24 Cc., auf einmal zugelassen wurde, die Reaction eben nicht mehr eintrat. Bei allen hier angeführten Titrationen sind nur die nach der Feststellung dieses Punktes gemachten Versuche wiedergegeben.

Auf ganz gleiche Weise wurde mit der Städeler-Krause'schen Lösung verfahren. Vor jedem Versuche wurden

10 Cc. der Kupferchloridlösung, 2 Cc. der Weinsäurelösung und 10 Cc. der Kalilösung vermischt, mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers verdünnt und zum Kochen gebracht. Zur Reduction dieser Mischung verbrauchte ich von obiger Zuckerlösung:

29,20 Cc. = 0,0584 gr. Zucker.
29,20 „ = 0,0584 „
29,30 „ = 0,0586 „
29,20 „ = 0,0584 „
29,25 „ = 0,0585 „
29,25 „ = 0,0585 „
29,25 „ = 0,0585 „
29,25 „ = 0,0585 „
29,20 „ = 0,0584 „
29,25 „ = 0,0585 „

Im Mittel 0,0585 gr. wasserfreien Traubenzuckers.

Die weiter unten beschriebenen Titrationsversuche sind mit diesen Normallösungen ausgeführt.

0,6 gr. bei 110° getrockneten Traubenzuckers wurden mit Hefe bei etwa 30° in einem so construirten Apparate angestellt, dass die Menge der entwickelten Kohlensäure nach dem Durchsaugen von Luft aus dem Gewichtsverluste des Apparates hervorging, indem für Zurückhaltung des Wasserdampfes durch ein zugleich mit dem Apparat gewogenes Chlorcalciumrohr gesorgt war. Die Gewichtsabnahme des Apparats durch den Kohlensäureverlust betrug 0,299 gr. = 49,8% Kohlensäure; für die Zersetzungsgleichung: $C_6 H_{12} O_6 = 2\ CO_2 + 2\ C_2 H_6 O$ berechnet sich die freiwerdende Kohlensäure zu 48,9%.

Salicin.

Von der Reinheit des zu meinen Versuchen angewendeten Salicins überzeugte ich mich durch die Analyse. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab für Salicin, das von

drei verschiedenen Orten bezogen war, aber vielleicht doch aus derselben Quelle stammt, 198°, während derselbe überall zu 120° angegeben wird. Zucker liefert das Salicin beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, mit Emulsin (Piria [1]), mit Speichel (Städeler [2]), ferner bei der Gährung mit doppelt kohlensaurem Natrium und Bierhefe, (Lavran & Millon [3]), Ranke [4]), endlich beim Durchgang mässiger Dosen durch den Thierkörper, so dass Saligenin im Harn nachgewiesen werden kann; in letzteren zwei Fällen wird natürlich der Zucker weiter zersetzt.

Der Salicinzucker ist schon von Piria [5]) dargestellt und beschrieben. Die zum Syrup verdampfte Lösung setzte beim Stehen kleine warzenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $C_6 H_{14} O_7$ ab, die mit Hefe versetzt gährten, von Alkalien gebräunt wurden und mit Salpetersäure Oxalsäure lieferten.

Zu der Darstellung dieses Zuckers liess ich, um die Einwirkung verdünnter Säuren auf den Zucker zu vermeiden, drei Theile Emulsins mit 50 Theilen zerriebenen Salicins und 200 Theilen Wassers bei etwa 40° C. 24 Stunden lang in Berührung, wobei viel Saligenin auskrystallisirte. Die erkaltete Flüssigkeit wurde filtrirt, etwas eingeengt und so oft (16 Male) mit Aether ausgezogen, bis das Saligenin vollständig entfernt war, d. h. bis Eisenchlorid keine violette Färbung mehr hervorbrachte. Die zum Syrup verdunstete Lösung setzte nach 4 Wochen gelblich gefärbte Krystalle ab, deren weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbt und wieder zum Syrup eingedampft wurde. Da dieser jedoch auch nach langem Stehen über Schwefel-

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. XXX, 182.
2) Journ. f. pract. Chemie. LXXII, 250.
3) Annal. de Chem. et Phys. [3] XII, 145.
4) Journ. f. pract. Chem. LVI, 1.
5) l. c.

saure keine Krystalle absetzte, löste ich ihn in 97 procentigem Alkohol und brachte diese Lösung unter eine Glocke neben gebrannten Kalk und Schwefelsäure. Nach drei Wochen hatte sich eine Kruste farbloser Krystalle von wasserfreiem Traubenzucker abgeschieden, während der davon getrennte Syrup, welcher wegen schwach gelblicher Färbung nochmals mit Thierkohle behandelt werden musste, auch nachdem er noch einen Monat über Schwefelsäure gestanden hatte, keine weitere Krystalle lieferte. Erst beim Stehen an der Luft gab er, anscheinend Wasser aus derselben aufnehmend, schon nach 24 Stunden Krystalle des gewöhnlichen wasserhaltigen Traubenzuckers.

Wasserfreier Traubenzucker aus Salicin.

Die oben erwähnte Krystallkruste wurde zerbrockelt, mit absolutem Alkohol gewaschen und zerrieben über Schwefelsäure getrocknet. Aus seiner Lösung in heissem absolutem Alkohol krystallisirt er leicht wieder in mikroskopischen schief begrenzten Nadeln heraus und enthält dann wechselnde Mengen (hygroskopischen) Wassers, welche über Schwefelsäure sehr langsam entweichen. Lufttrockene Krystalle verloren nach 1—2 monatlichem Stehen über Schwefelsäure

0,319 gr. = 0,003 gr. = 0,9% Wasser.
0,402 gr. = 0,006 gr. = 1,5% „

Nach dem Trocknen bei 110°

0,206 gr. = 0,005 gr = 2,4%.

Nach etwa einmonatlichem Stehen über Schwefelsäure verloren sie beim Erhitzen auf 110°

1,220 gr. = 0,018 gr. = 1,4% Wasser

nach zweimonatlichem Stehen über Schwefelsäure bei 110° getrocknet noch:

0,812 gr. = 0,065 gr. = 0,8% Wasser.

Dieses Wasser, obgleich es selbst nach zwei Mo-

naten von der Schwefelsäure nicht vollständig aufgenommen wurde, halte ich doch nur für hygroskopisches, weil die Menge 0,8% zu gering ist, um daraus eine wahrscheinliche Formel zu berechnen. Das anhängende Wasser übt übrigens einen Einfluss auf den Schmelzpunkt der Krystalle aus. Lufttrockene Krystalle schmolzen bei 140°, die über Schwefelsäure getrockneten bei 144° und die bei 110° getrockneten bei 146°.

Bei 146° schmilzt der bei 110° getrocknete Zucker ohne weiteren Wasserverlust, wenn der Versuch sofort nach eingetretener Schmelzung unterbrochen wird, denn der Traubenzucker wird sonst bald durch das Schmelzen modificirt, er zieht dann Wasser aus der Luft an, was vor dem Schmelzen nicht geschieht.

0,227 gr. hatten nach 24 Stunden aus der Luft nur 0,0015 gr. = 0,6% Wasser aufgenommen, während unter gleichen Umständen 0,201 gr. bei 146° geschmolzen nach 24 Stunden 0,023 gr. = 11,4% Wasser absorbirt hatten.

Der wasserfreie krystallisirte Traubenzucker geht gar nicht so leicht wieder in den wasserhaltigen krystallisirten Zucker über. Als eine kalt bereitete Lösung von 0,226 gr. in wenig Wasser über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wurde, blieben 0,233 gr., es waren also nur 0,007 gr. = 3,1% wieder aufgenommen, woraus folgen würde, dass der wasserfreie Zucker auch in wässriger Lösung bestehen kann. (Es fehlte mir an Zeit, diesen interessanten Versuch mit wasserfreiem Traubenzucker aus Honig zu wiederholen.) Die Analyse des bei 110° getrockneten Salicinzuckers lieferte für:

0,249 gr. = 0,362 gr. Kohlensäure und 0,158 gr. Wasser.

berechnet nach $C_6 H_{12} O_6$	gefunden
C = 40,00%	40,01%
H = 6,67	7,05
O = 53,33	52,94
100,00	100,00

Die 12procentige Lösung dieses Zuckers drehte unmittelbar nach erfolgter Lösung die Polarisationsebene um 24°, nach 36 Stunden um 13° nach rechts ab.

Von einer Lösung, welche 0,2% bei 110° getrockneten Salicinzuckers enthielt, wurden verbraucht zur Reduction von:

10 Cc. Fehling'scher Flüssigkeit.

24,2 Cc. = 0,0484 gr. Zucker.
24,2 „ = 0,0488 „
24,1 „ = 0,0482 „ Im Mittel
24,0 „ = 0,0480 „ 0,0483 gr.
24,4 „ = 0,0488 „ Titer = 0,0480 gr.
23,8 „ = 0,0476 „

10 Cc. Städeler-Krause'sche Lösung.

29,2 Cc. = 0,0584 gr. Zucker.
29,3 „ = 0,0586 „
29,2 „ = 0,0584 „ Im Mittel
29,1 „ = 0,0582 „ 0,05846 gr.
29,4 „ = 0,0588 „ Titer = 0,0585 gr.
29,2 „ = 0,0584 „

Mit Hefe angestellt vergährte er vollständig:

a) 0,6 gr. lieferten 0,290 gr. = 48,3%
b) 0,6 „ „ 0,288 „ = 48,0%
Kohlensäure, berechnet = 48,9%

Dieser krystallisirte wasserfreie Salicinzucker ist also identisch mit dem aus Honig dargestellten wasserfreien Traubenzucker.

Wasserhaltiger Traubenzucker aus Salicin.

Er besass ganz das Aussehen des gewöhnlichen Traubenzuckers und war wie dieser $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$ zusammengesetzt. Seine Lösung in heissem absolutem Alkohol setzte Krystalle von wasserfreiem Traubenzucker beim Erkalten ab; aber die Mutterlauge lieferte, nachdem ein

grosser Theil des Alkohols abdestillirt war, beim freiwilligen Verdunsten an der Luft die blumenkohlartigen Krystalle des wasserhaltigen Traubenzuckers.

Dieser Zucker schmilzt bei 86° und verhält sich bezüglich des Verlustes seines Krystallwassers genau wie krystallisirter wasserhaltiger Traubenzucker. Der Wasserverlust bei 110° betrug bei dem über Schwefelsäure ausgetrockneten Zucker für:

0,968 gr. = 0,093 gr. = 9,60% Wasser
0,402 „ = 0,036 „ = 8,95% „
0,648 „ = 0,059 „ = 9,25% „
0,745 „ = 0,069 „ = 9,26% „
für $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$ = 9,09% „ berechnet.
Im Mittel = 9,26% „ gefunden.

Bei der Analyse lieferten:
0,273 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Zuckers 0,366 gr. Kohlensäure u. 0,181 gr. Wasser.

berechnet für $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$	gefunden.	
		Piria.
C = 36,36%	36,5%	36,3%
H = 7,07	7,3	7,4
O = 56,57	56,2	56,3
100,00	100,0	100,0

Dieser Zucker zeigt, auf wasserfreien Traubenzucker berechnet, dasselbe optische Verhalten, wie wasserfreier Traubenzucker selbst; doch bringt bei ihm die Schmelzung bei 86° schon eine Verringerung der specifischen Drehkraft hervor, welche bei wasserfreiem Traubenzucker erst durch die Schmelzung bei 146° eintritt.

Von einer 0,2procentigen Lösung des nicht entwässerten Zuckers waren erforderlich zur Reduction von 10 Cc. Fehling'scher Flüssigkeit:

26,8 Cc. = 0,0536 gr. Zucker
27,0 „ = 0,0540 „ Im Mittel:
27,3 „ = 0,0546 „ 0,0539 gr.
26,8 „ = 0,0536 „ Auf wasserhaltigen Traubenzu-
27,2 „ = 0,0544 „ cker berechneter Titer =
26,6 „ = 0,0532 „ 0,0528 gr.

10 Cc. Städeler-Krause'scher Lösung.

32,6 Cc. = 0,0652 gr. Zucker.
32,2 „ = 0,0644 „ Im Mittel:
32,4 „ = 0,0648 „ 0,0649 gr.
32,4 „ = 0,0648 „ Auf wasserhaltigen Traubenzucker
32,6 „ = 0,0652 „ berechneter Titer =
32,4 „ = 0,0648 „ 0,06435 gr.

Es ist also dieser Zucker identisch mit dem gewöhnlichen wasserhaltigen Traubenzucker.

Amygdalin.

Liebig und Wöhler [1]) erkannten zuerst das 1830 in den bitteren Mandeln von Robiquet und Bourtron Charlard entdeckte Amygdalin als Glykosid, stellten seine Formel zu $C_{20} H_{27} NO_{11} + 3 H_2 O$ fest und studirten seine merkwürdigen Zersetzungen. Besondere Aufmerksamkeit schenkten sie der Zersetzung des Amygdalin's durch Emulsin und stellten so die Umstände fest, unter welchen die Ausbeute an Amygdalin und im entgegengesetzten Falle die Ausbeute an Bittermandelöl aus den bittern Mandeln am reichlichsten ausfällt. Bei dieser Gelegenheit stellten sie auch zuerst den Zucker aus Amygdalin dar; sie verdunsteten die zuckerhaltige Flüssigkeit in gelinder Wärme und erhielten einen süss schmeckenden Syrup, in welchem sich kleine harte Krystalle bildeten und der durch Hefe leicht in Gährung versetzt wurde.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXII, 1.
„ „ „ LXVI, 238.

Das zu meinen Versuchen verwendete Amygdalin stellte ich theils selbst dar, theils bezog ich es käuflich. Von seiner Reinheit überzeugte ich mich durch die Analyse.

Durch Trocknen bei 120° verloren von aus Wasser umkrystallisirtem und über Schwefelsäure getrocknetem Amygdalin:

0,410 gr. = 0,042 gr. = 10,24 % Wasser.
1,925 „ = 0,207 „ = 10,7 % „
1,100 „ = 0,120 „ = 10,9 % „

Für $C_{20} H_{27} NO_{11} + 3 H_2 O$ = 10,56 % berechnet

Die Analyse lieferte aus:

I. 0,222 gr. = 0,380 gr. Kohlensäure u. 0,133 gr. Wasser.
II. 0,226 gr. lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,0058 gr. Stickstoff.

Berechnet für $C_{20} H_{27} N O_{11} + 3 H_2 O$	gefunden. I.	II.
C = 46,9 %	46,69	—
H = 6,4 „	6,65	—
N = 2,8 „	—	2,57
O = 43,9 „	—	—
100,0		

Dieses Amygdalin fing bei 160° an sich zu bräunen und verlor bis zu 180° noch 0,3 % Wasser; es enthält daher nur 3 Moleküle Krystallwasser.

10 Theile obigen Amygdalins wurden in 100 Theilen Wassers gelöst und mit einer Lösung von einem Theile Emulsin in 10 Theilen Wassers vermischt bei 20—30° einen Tag sich selbst überlassen, nach Entfernung des Bittermandelöls und der Blausäure durch Destillation wurde durch Verdunstung des filtrirten Rückstandes ein braungefärbter Syrup erhalten, aus dem sich der reine Zucker nur mit sehr vielen Schwierigkeiten darstellen liess. Ich vermuthe, dass Zersetzungsprodukte des Emulsins, welche dem Traubenzucker noch beigemengt waren, dieses Verhalten veranlassten. Da Weingeist und Aether sich als unbrauchbar zur Reinigung erwiesen, wurde die wässrige Lösung

mit Bleiessig vermischt, die vom reichlich entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Entfernung des Schwefelbleis verdunstet. Aber auch jetzt wurde wieder ein gefärbter Syrup erhalten, die nach längerem Stehen daraus abgesetzten Krystalle konnten auch nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle vollständig entfärbt werden. Die Krystalle wurden daher über Schwefelsäure getrocknet, zu feinem Pulver zerrieben und auf einem Filter mit kleinen Mengen verdünnten Weingeistes übergossen, der die braunfärbenden Substanzen zuerst löste und farblosen Zucker zurückliess. Dieselbe Operation wurde noch einmal mit dem abgepressten Rückstande wiederholt, weil dieser an der Luft sich wieder bräunte, und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich vollkommen reinen, wasserfreien, in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Traubenzucker.

Wasserfreier Traubenzucker aus Amygdalin.

Dieser verlor nach dem Austrocknen über Schwefelsäure bei 110° nur 0,6 % Wasser, und schmolz bei 146°.

I. 0,2105 gr. lieferten 0,308 gr. Kohlensäure und 0,129 gr. Wasser.

II. 0,267 gr. lieferten 0,390 gr. Kohlensäure und 0,165 gr. Wasser.

Berechnet für $C_6H_{12}O_6$		gefunden I.	gefunden II.
C	= 40,00 %	39,9 %	39,8 %
H	= 6,67 „	6,8 „	6,8 „
O	= 53,33 „	53,8 „	53,4 „
	100,00 „	100,0 „	100,0 „

Eine wässrige 12procentige Lösung dieses Zuckers drehte die Polarisationsebene unmittelbar nach erfolgter Lösung um 32° und nach 36 Stunden um 14° nach rechts.

Von einer 0,2procentigen Lösung waren nöthig zur Reduction von 10 Cc. Fehling'scher Flüssigkeit.

24,4 Cc. = 0,0488 gr. Zucker.
24,2 „ = 0,0484 „
24,2 „ = 0,0484 „ Im Mittel
24,0 „ = 0,0480 „ 0,0484 gr.
24,2 „ = 0,0484 „ Titer = 0,0480 gr.
24,3 „ = 0,0486 „

10 Cc. Städeler-Krause'scher Lösung.

29,2 Cc. — 0,0584 gr. Zucker.
29,0 „ = 0,0580 „ Im Mittel
29,4 „ = 0,0588 „ 0,0583 gr.
29,0 „ = 0,0580
29,1 „ = 0,0582 „ Titer 0,0585 gr.
29,3 „ = 0,0586 „

0,6 gr. dieses Zuckers, mit Hefe in Gährung versetzt, vergährten leicht und vollständig und lieferten in 2 Versuchen:

0,306 gr. = 51,0 % Kohlensäure.
0,310 gr. = 51,6 % „
berechnet = 48,9 %

Wie nöthig das Umkrystallisiren dieses Zuckers aus absolutem Weingeist ist, geht aus folgenden vor dieser Operation gewonnenen Resultaten hervor.

Bei 80—90° theilweise schmelzend und bei 112° wieder fest werdend schmilzt dieser unreine Zucker zwischen 140 und 146°. Bei 110° getrocknet backt er zusammen, bräunt sich etwas und verliert 6—7 % Wasser. Dieser getrocknete Zucker gab analysirt aus:

0,246 gr. = 0,353 gr. Kohlensäure und 0,148 gr. Wasser.

berechnet für $C_n H_{2n} O_n$	gefunden
C = 40,00	39,13
H = 6,67	6,64
O = 53,33	54,23
100,00	100,00

Nur über Schwefelsäure getrocknet giebt der wasserhaltige unreine Zucker für:

I. 0,355 gr. = 0,465 gr. Kohlensäure und 0,230 gr. Wasser.
II. 0,247 gr. = 0,323 gr. Kohlensäure u. 0,160 gr. Wasser.
III. 0,209 gr. = 0,2735 gr. Kohlensäure u. 0,1365 gr. Wasser.

berechnet für $C_5 H_{12} O_6$		gefunden. I.	II.	III.
C	= 35,72 %	35,72 %	35,66 %	35,70 %
H	= 7,14 „	7,20 „	7,19 „	7,25 „
O	= 57,14 „	57,08 „	57,12 „	57,05 „
	100,00 „	100,00 „	100,00 „	100,00 „

Die Formel $C_5 H_{12} O_6$ hielt ich längere Zeit für die richtige, bis mich das Auffinden der Darstellungsmethode für wasserfreien Traubenzucker durch absoluten Alkohol auf die wahre Zusammensetzung führte. Die Zahlen, welche ich bei den Reductionsversuchen für diesen unreinen Zucker fand, fallen übrigens ganz genau mit dem Titer für wasserhaltigen Traubenzucker zusammen. Die Lösungen dieses Zuckers, sowie die des Salicinzuckers setzen, so lange sie noch vom Emulsin herstammende Stoffe enthalten, bei längerem Aufbewahren Flocken oder einen hornartigen Ueberzug über die Gefässoberfläche ab.

Wasserhaltiger Traubenzucker aus Amygdalin.

Ueber Schwefelsäure verdampft hinterlässt eine bei etwa 50° bereitete wässrige Lösung von wasserfreiem Traubenzucker aus Amygdalin krystallisirten wasserhaltigen Traubenzucker.

0,320 gr. verloren bei 110° C. 0,0295 gr. = 9,22 % Wasser.

Die Analyse ergab:

0,342 gr. = 0,453 gr. Kohlensäure und 0,221 gr. Wasser.

Berechnet für $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$.		gefunden
C	= 36,36	36,06
H	= 7,07	7,18
O	= 56,56	56,76
	100,00	100,00

Es ist also auch der aus Amygdalin gewonnene Zucker mit Traubenzucker identisch.

Phlorhizin.

Es ist mir nicht gelungen, daraus den Zucker so rein zu gewinnen, dass sich seine Eigenschaften studiren liessen. Das Phlorhizin wurde längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure bei 80—90° digerirt, nach dem Erkalten die Flüssigkeit vom Phloretin abfiltrirt, mit kohlensaurem Barium neutralisirt und das Filtrat zum Syrup verdunstet. Der Syrup war stark braun gefärbt und wurde desshalb mit absolutem Alkohol ausgezogen, der zwar viele Humussubstanzen ungelöst zurückliess aber dennoch beim Verdunsten wieder braungefärbte Krystalle lieferte. Durch mehrmals wiederholte Ausfällung mit Bleiessig und Behandlung mit Schwefelwasserstoff, mit Thierkohle etc. konnte keine Entfärbung herbeigeführt werden und schliesslich war durch Einwirkung dieser Reagentien der Zucker so verändert, dass er über Schwefelsäure nicht mehr krystallisirte, sondern selbst nach einem halben Jahre noch einen gefärbten Syrup bildete. Im Vacuum trocknete er zu einer festen, wie es schien, krystallinischen braunen Masse ein, die an der Luft zerfloss. Es scheint mir, dass der Bleiessig allmälich eine Umänderung des Traubenzuckers, vielleicht in Glucinsäure, bewirkt.

Es blieb mir nun nur noch zu prüfen übrig, ob der ausgeschiedene Traubenzucker des Salicins und Amygda-

lins ein primäres Zersetzungsprodukt derselben oder erst durch Einwirkung von Emulsin oder verdünnten Säuren auf etwa bei der Zersetzung abgeschiedenen Rohrzucker entstanden sei.

Dubrunfaut's [1]) schöne Versuche zeigen, dass das Gemenge von Trauben- und Fruchtzucker, welches bei Behandlung von Rohrzucker mit verdünnten Säuren entsteht, den polarisirten Lichtstrahl stark nach links dreht. Dasselbe musste also auch stattfinden, wenn aus obigen Glykosiden Rohrzucker abgeschieden und dieser erst durch Einwirkung der Zersetzungsmittel verändert worden wäre. Die nach Zersetzung von Salicin, Amygdalin und Phlorhizin durch verdünnte Schwefelsäure, erhaltenen, vom Saliretin etc. befreiten und mit kohlensaurem Barium neutralisirten Zuckerlösungen lenkten aber sämmtlich die Polarisationsebene nach rechts ab, mithin war kein Rohrzucker aus den Glykosiden abgeschieden.

Ich habe mich auch noch durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass Rohrzucker bei 40, 80 und 100° durch Emulsinlösung nicht verändert wird. Da durch meine Emulsinlösung (oder ihre Zersetzungsprodukte) aus Fehling'scher Flüssigkeit Kupferoxydul abgeschieden wurde, ferner die mit Emulsin behandelte Rohrzuckerlösung nicht hinlänglich klar zur Polarisation erhalten werden konnte, so benutzte ich zur Erkennung des Traubenzuckers neben Rohrzucker eine Reaktion, die, wie ich glaube, noch unbekannt ist und durch das Emulsin nicht nachtheilig beeinflusst wird.

Wird eine ammoniakalische Traubenzuckerlösung mit Bleiessig oder Bleizuckerlösung versetzt, so wird der bekanntlich entstehende weisse Niederschlag von Bleisaccharat bei längerem Stehen an der Luft rosaroth, beim Erwärmen aber noch dunkler roth gefärbt, während Rohrzuckerlösung bei gleicher Behandlung einen weissen, sich auch beim Er-

---

[1]) Compt. rend. XLII, 901.

hitzen nicht verändernden Niederschlag liefert. Selbst ziemlich geringe Mengen von Traubenzucker lassen sich auf diese Weise in Rohrzuckerlösungen erkennen; nur wenn Spuren von Traubenzucker in letzteren enthalten sind, wird durch die grosse Menge des entstehenden weissen und weissbleibenden Rohrzuckerniederschlags die rothe Färbung verdeckt.

Ein ähnlicher, vielleicht gleicher rother Niederschlag entsteht sogleich, wenn mit Bleiessig gekochte Traubenzuckerlösung mit Weingeist erwärmt, wieder erkaltet. Rohrzuckerlösung bleibt unter gleichen Umständen vollkommen farblos.

Auch diese Reaktion hat der Zucker aus Salicin und Amygdalin mit Traubenzucker gemein.

In der mit Emulsin angestellten Rohrzuckerlösung auf diese Weise einen Uebergang in Traubenzucker nachzuweisen, war mir nicht möglich, es muss also der Traubenzucker als primäres Zersetzungsprodukt des Salicins und Amygdalins betrachtet werden.

Wasserfreier Traubenzucker = $C_6H_{12}O_6$	Wasserverlust des über Schwefelsäure getrockneten Zuckers bei 110°	Schmelzpunkt	Polarisation beobachtet				Reductionsvermögen für		Kohlensäure-verlust durch Gährung
			unmittelbar nach Lösung		36 Stunden nach Lösung		10 Cc. Fehling'scher Flüssigk.	10 Cc. Städeler-Krause'scher Lösung	
			Grade	[α]	Grade	[α]			
aus Honig	0,3 u. 0,8	146°	+24,7°	103,3	+13,7°	57,0	0,0480 gr.	0,0585 gr.	0,299 gr. = 49,8%
aus Salicin	0,8	146°	+24,0°	100,0	+13,0°	54,1	0,0483 gr.	0,05846 gr	0,288 gr. = 48,0% 0,290 gr. = 48,3%
aus Amygdalin	0,6	146°	+23,0°	95,8	+14,0°	58,3	0,0484 gr	0,0583 gr.	0,306 gr. = 51,0% 0,310 gr. = 51,6%
berechnet	„	„	„	104	„	57,6	„	„	0,298 gr. = 48,9%
Bemerkungen	Ist wahrscheinlich noch hygroskopisches Wasser.		beobachtet an 12 procent. Lösungen bei 200 mm. Röhrenlänge im Mitscherlich'schen Apparate.				Mittel aus je 6 Versuchen mit 0,2 procentig. Zuckerlösungen		angestellt mit je 0,6 gr. des betreffenden Zuckers.

schlechtweg jeden süssschmeckenden Stoff belegte, aber dennoch im Allgemeinen unter Zucker ausschliesslich Rohrzucker verstand, kennt man jetzt etwa 20 verschiedene Zuckerarten, die, in vielen Eigenschaften übereinstimmend, doch auch wieder wesentliche, wenn auch nur geringe Unterschiede unter sich zeigen. Es wurde bereits angeführt, dass die Zucker jetzt allgemein für mehrsäurige nicht flüchtige Alkohole angesehen werden, eine Ansicht, die durch die neuesten Arbeiten Berthelot's bei einigen Zuckerarten zur Gewissheit erhoben wurde. Es gelang ihm, in einem Atome Traubenzucker bis zu sechs Atomen Wasserstoff, Atom für Atom, durch das Radikal einer einbasischen Säure zu ersetzen und dadurch zusammengesetzte Aether aus diesem mehrsäurigen Alkohol zu bilden. Aber auch mit den Aldehyden zeigen einige Zucker Aehnlichkeit, denn wie jene reduciren sie Kupfer-, Silber- und Goldsalze und liefern mit Kali behandelt braune, humusartige Produkte. Wieder andere Zucker dürften für die Aether mancher Zuckerarten gelten, welche wir als Alkohole ansehen.

Es genügt bei Untersuchung eines Zuckers nicht, nur eine seiner Eigenschaften zu ermitteln, und mit der eines bekannten Zuckers zu vergleichen, z. B. nur seine Zusammensetzung zu ermitteln, denn chemisch ganz gleiche Zucker besitzen oftmals verschiedene physikalische Eigenschaften und umgekehrt, sondern erst aus der Uebereinstimmung aller Eigenschaften des zu prüfenden Zuckers mit denen eines anderen oder ihrer theilweisen Abweichung wird man über die Stellung desselben entscheiden können. Die hauptsächlich bei derartigen Untersuchungen in Betracht zu ziehenden Eigenschaften der Zucker sind etwa folgende:

1. Farbe, Geschmack und Krystallform. Alle Zucker sind im reinen Zustande farblos und mehr oder weniger süss schmeckend. Die Reindarstellung von Zuckern bewerkstelligt man durch Umkrystallisiren aus wässriger, besser aus möglichst stark weingeistiger Lösung unter Zusatz von Thierkohle, oder durch Behandlung mit basisch

essigsaurem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff. Bei vielen Zuckern ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ausgebildete Krystalle zu erhalten; diejenigen jedoch, bei welchen es gelungen ist, gehören sämmtlich dem schief rhombischen Systeme an und zeichnen sich durch hemiëdrische Flächen aus. Langsame Verdunstung weingeistiger Zuckerlösung enliefert meistens Krystalle, welche wenigstens unter dem Mikroskop zu erkennen sind. Die Krystalle mancher Zuckerarten leuchten beim Zerreiben im Dunkeln. Durch Erhitzen auf 100° in wässriger Lösung verlieren manche Zucker leicht auf einige Zeit die Fähigkeit zu krystallisiren.

2. Löslichkeit in Wasser und Weingeist. Dieselbe ist nicht für alle Zucker gleich, obgleich sie sich sämmtlich leicht in Wasser und nicht zu starkem Weingeist lösen. Einige lösen sich auch in ganz absolutem Alkohol in geringem Grade; wobei ein Wasserverlust eintreten kann, wie ich diess unten beim gewöhnlichen Traubenzucker nachweisen werde. Der verschiedenen Löslichkeit wegen krystallisiren verschiedene Zucker auch verschieden leicht aus weingeistiger Lösung.

3. Das Rotationsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl, welches bald schwächer, bald stärker, je nach der Art des Zuckers nach der einen oder andern Richtung wirkt, bald aber auch ganz fehlt, bietet einen besonders wichtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Natur eines Zuckers.

Rechts drehen:	Links drehen:
Rohrzucker.	Fruchtzucker.
Traubenzucker.	Sorbin.
Melitose.	
Melezitose.	Inactiv ist:
Trehalose.	Mannit.
Pinit.	
Milchzucker.	
Mykose.	

Die specifische Drehkraft eines Zuckers = $[\alpha]$ bei

100 mm. Röhrenlänge findet man mittelst sehr feiner Polarisationsapparate und einer Beobachtungsröhre von mindestens 500 mm. Länge nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{a}{\varepsilon . \lambda . \delta .}$$

wo a = Anzahl der beobachteten Drehungsgrade.

ε = Gewichtseinheit der drehenden Substanz bei der hypothetischen Dichte I.

λ = Länge der Säule von Zuckerlösung in Centimetern ausgedrückt.

δ = specifischem Gewicht der Zuckerlösung.

Die Ablenkung nach rechts wird mit + die nach links mit — bezeichnet.

Die gewöhnlichen Polarisationsapparate sind höchstens bis 1% genau, es wird also $[\alpha]$ unrichtig ausfallen und es ist desshalb vorzuziehen, die auf demselben Instrumente beobachteten Ablenkungsgrade gleichprocentiger Lösungen verschiedener Zucker zu vergleichen.

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wirkt verändernd auf manche Zucker und somit auch auf ihr Rotationsvermögen ein.

4. Der Schmelzpunkt ist zu untersuchen, denn seine Beständigkeit bietet einen Anhaltspunkt für die Reinheit des Zuckers, zumal die Differenz der Schmelzpunkte für seinen wasserhaltigen und wasserfreien Zustand ziemlich gross ist. Die meisten Zucker verlieren ihr Krystallwasser erst über 100° vollständig, wobei sie sich öfters bräunen. Höher erhitzt geben sie aufs Neue Wasser ab, bräunen sich und liefern die sehr hygroskopischen, brenzlich süss schmeckenden Karamele, welche unfähig sind, durch Wasseraufnahme wieder in Zucker überzugehen. Noch weiter erhitzt entwickeln die Zucker brennbare Gase, hinterlassen reichlich schwammige Kohle, welche bei Glühhitze vollständig verbrennen muss.

5. Zersetzung durch Gährung. Die Zucker vergähren mit Hefe nicht alle gleich leicht und gleich voll-

ständig, einige gar nicht, oder erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die auftretenden Zersetzungsprodukte sind je nach dem Fermente verschieden. Die Menge der bei der Gährung mit Hefe allein auftretenden Zersetzungsprodukte, die Menge des Weingeistes, der Kohlensäure, Bernsteinsäure, des Glycerins etc. vermag zur Erkennung der Natur des zu prüfenden Zuckers beizutragen. Gewöhnlich wird nur die Kohlensäure quantitativ bestimmt, und die Resultate sind, bei Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses von Hefe, so genau, dass die durch die Bildung von Glycerin, Bernsteinsäure etc. bewirkten Abweichungen für die gewöhnlichen Bestimmungen nicht in Betracht kommen, und die Zersetzung des Zuckers als nach der Gleichung: $C_6 H_{12} O_6 = 2\ CO_2 + 2\ C_2 H_6 O$ vor sich gehend betrachtet werden kann.

6. Die Reductionsfähigkeit für kalische Kupferlösung ist sehr beachtenswerth, da die Zucker nicht alle gleiche Mengen, einige gar kein Kupferoxydul abscheiden, es wirken:

reducirend:	nicht reducirend:
Fruchtzucker	Rohrzucker
Traubenzucker	Mannit
Milchzucker	Quercit
Eukalyn	Inosit
Sorbin	Trehalose
	Melitose
	Pinit.

Ein Aequivalent sämmtlicher bis jetzt untersuchter reducirender Zucker, Milchzucker ausgenommen, reducirt immer 10 Aequivalente Kupfersalz. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen manche nicht oder weniger reducirende Zucker in solche über, welche 10 Aequivalente Kupfersalz reduciren. So geht z. B. der nicht reducirende Rohrzucker in reducirenden Frucht- und Traubenzucker, und der 7 bis 8 Aequivalente Kupfersalz reducirende Milchzucker in 10 Aequivalente reducirende Laktose über.

Auf dieses Verhalten gründet sich die Titration der Zucker, zu welcher folgende Normalflüssigkeiten empfohlen sind: Die Fehling'sche Flüssigkeit.[1]) Eine auf 1154,5 Cc. verdünnte Lösung von 40 gr. reinem lufttrockenem krystallisirtem Kupfervitriol in 160 gr. Wasser und von 200 gr. weinsaurem Natriumkalium in 700 gr. Natronlauge von 1,12 spec. Gewicht

Die Städeler-Krause'sche Flüssigkeit[2]) aus drei gesonderten Lösungen bestehend:

a) 10 gr. reinen Kupfers werden in 50 Cc. reiner concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst, der Säureüberschuss mit Kali abgestumpft, und das Ganze zu 1000 Cc. verdünnt.

b) 15 gr. Weinsäure werden zu 40 Cc. gelöst.

c) 150 gr. beim Schmelzen höchstens 10% Wasser verlierenden Kalihydrats werden zu 1000 Cc. gelöst.

Schiff'sche Lösung[3]) wird erhalten durch Lösung von 14 gr. des beim Vermischen einer heissen Kupfervitriollösung mit einer Lösung von weinsaurem Kaliumnatrium erhaltenen und bei 100° getrockneten Niederschlags in 239 Cc. Natronlauge von 1,006 sp. Gew.

Gentele's Ferridcyankaliumlösung[4]) enthält in 100 Cc. 10,98 gr. Ferridcyankalium und 5,5 gr. Kalihydrat. Zu der auf 70° erwärmten Zuckerlösung wird so lange von dieser Normallösung zugetropft, bis eine bleibende Färbung entsteht.

Um vollkommen vertraut mit allen diesen Zuckerbestimmungsmethoden zu werden, stellte ich zuerst eine Reihe von Versuchen mit Traubenzucker an, deren Resultate ich, da sie die Ausgangs- und Vergleichspunkte meiner Arbeit zugleich sind, hier wiedergebe.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. CVI, 75.
2) Pharm. Centralblatt. 1854, 936.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXII, 368.
4) Chem. Centralblatt. 1859, 504.

Traubenzucker aus Honig.

Um über die Reinheit des zu verwendenden Traubenzuckers ganz sicher zu sein, stellte ich mir ihn selbst aus Honig dar. Letzterer wurde mit kaltem Weingeist angerührt und der nach einiger Zeit entstandene Bodensatz durch Dekantation von dem in Weingeist leicht löslichen Fruchtzucker getrennt, auf einem Filter gesammelt und mit Weingeist gewaschen. Das so erhaltene Gemenge von Traubenzucker, Wachs u. a. wurde mit wenig kaltem Wasser digerirt, der filtrirte Auszug im Wasserbade zum Syrup verdunstet und die nach einiger Zeit ausgeschiedenen blumenkohlartig gruppirten Krystalle zweimal aus heissem käuflichem absoluten (97%) Alkohol umkrystallisirt. Die beim Erkalten sofort anschiessenden kleinen Nadeln des Traubenzuckers enthalten kein Krystallwasser und sind nach der Formel $C_6 H_{12} O_6$ zusammengesetzt, wie folgende Bestimmungen ergeben.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure (wobei der gewöhnliche Traubenzucker $C_6 H_{12} O_6 + H_2O$ sein Krystallwasser nicht abgiebt) verloren die Krystalle bei 110° nur 0,8%, in einem andern Falle nur 0,3% an Gewicht, während der gewöhnliche Traubenzucker bei gleicher Behandlung 9,09% Wasser verliert. Diese nicht einmal 1% betragende Menge Wasser kann noch anhängende Feuchtigkeit gewesen sein, oder was mir wahrscheinlicher ist, von einer geringen Beimengung des gewöhnlichen Traubenzuckers $C_6 H_{14} O_7$ herrühren; jedenfalls kann eine besondere Formel für diesen geringen Wassergehalt nicht aufgestellt werden.

Der krystallisirte, ganz wasserfreie Traubenzucker schmilzt erst bei 146° C. [1]), färbt sich, bei einer 150°

[1]) Alle Schmelzpunktsbestimmungen in dieser Abhandlung sind corrigirt.

nicht übersteigenden Temperatur längere Zeit im Schmelzen erhalten, bräunlich, und ist nach dem Erkalten hygroskopisch, was wahrscheinlich in einer anfangenden Karamelbildung seinen Grund hat. In sehr geringen Mengen in einem Haarröhrchen genau auf 146° erhitzt schmilzt der wasserfreie Zucker zu einer ganz farblosen durchsichtigen Masse. Der Krystallwasser haltende Zucker schmilzt schon bei 86°, verliert bei dieser Temperatur im Luftstrom sein Wasser langsam, schneller bei 110°, wobei er sich jedoch wenig gelblich oder bräunlich färbt.

Von den bei 110° getrockneten Krystallen des wasserfreien Zuckers lieferten bei der Verbrennung, die, wie sämmtliche hier angeführten Elementaranalysen, mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt ist, 0,280 gr. = 0,408 gr. Kohlensäure und 0,172 gr. Wasser.

Berechnet nach Formel: $C_6 H_{12} O_6$	gefunden
C = 40,00%	39,74%
H = 6,67	6,82
O = 53,33	53,44
100,00	100,00

Das optische Verhalten des wasserfreien Zuckers wurde in einem Polarisationsapparate geprüft, wozu mir nur ein Mitscherlich'scher Apparat mit einer 200 mm. langen Röhre zu Gebote stand, an welchem die Ablenkung nur auf ganze Grade genau abgelesen werden konnte, zehntel Grade aber abgeschätzt werden mussten. Die gefundenen Werthe sind daher nur als annähernd richtig zu betrachten, a) eine 12 procentige Lösung von wasserfreiem Traubenzucker, deren specifisches Gewicht = 1,048 war, gab für die Uebergangsfarbe unmittelbar nach der Lösung eine Ablenkung von + 24,7 bis 24,8°, nach 36 Stunden betrug dieselbe + 13,7°. b) eine 6 procentige Lösung desselben Zuckers lenkte nach 36 Stunden um 6,5° ab. Nach dem ersten Versuche berechnet sich $[\alpha]$ für den ohne Wasser krystallisirenden Traubenzucker unmittelbar nach der Lösung:

$$[\alpha] = \frac{24,7.}{0,114.\ 2.\ 1,048} = + 103,3.$$

nachdem das Rotationsvermögen constant geworden:

$$[\alpha] = \frac{13,7.}{0,114.\ 2.\ 1,048} = + 57,0.$$

Nach dem zweiten Versuche mit dem specifischen Gewichte 1,0237 (6procentige Lösung) berechnet sich $[\alpha]$, nachdem das Rotationsvermögen constant geworden:

$$[\alpha] = \frac{6,5.}{0,0586.\ 2.\ 1,0237} = + 54,2.$$

Dieselbe specifische Drehkraft und dieselbe Abnahme derselben beim Stehen der Lösung zeigt der ohne Wasser krystallisirte Traubenzucker, auch wenn er vorher auf 110° erhitzt worden und wieder erkaltet war. Hatte man ihn aber bei 146° zum Schmelzen gebracht, so besass er, wieder erkaltet, sogleich nach seiner Lösung die geringere specifische Drehkraft $[\alpha] = 57,6$. Es verhält sich mithin der ohne Wasser krystallisirte Traubenzucker gegen polarisirtes Licht, wie der durch langsames Erhitzen im Luftstrome ohne Schmelzung auf 60—80° entwässerte gewöhnliche Traubenzucker, für den die beiden Werthe $[\alpha] = 104$ und $[\alpha] = 57,6$ beobachtet sind.

Noch einige Eigenschaften des krystallisirten wasserfreien Traubenzuckers habe ich nicht an dem aus Honig dargestellten, sondern am Salicinzucker und Amygdalinzucker beobachtet und werde sie bei diesen anführen.

Zu den quantitativen Reductionsversuchen habe ich ausschliesslich die Fehling'sche Flüssigkeit und die Städeler-Krause'sche Lösung benutzt; denn es war nicht mein Zweck, die verschiedenen quantitativen Methoden der Zuckerbestimmung mit einander zu vergleichen, namentlich da schon von anderer Seite [1]) das Gentele'sche Verfahren als weniger brauchbar erkannt und die Schiff'sche Methode

---

[1]) Stammer. Chem. Centralblatt. 1860. 870.